

Production of high-purity hydrogen peroxide solution for use in electronics industry

Patent Number: FR2772740
Publication date: 1999-06-25
Inventor(s): WATANABE MASAHIKO; INABA YUKIO; UENO YOHSUKE; NISHIDA YUKIHIRO
Applicant(s):: UBE INDUSTRIES (JP)
Requested Patent: ㊦ FR2772740
Application Number: FR19980016041 19981218
Priority Number(s): JP19970350712 19971219
IPC Classification: C01B15/013 ; B01J47/00
EC Classification: C01B15/013, B01J39/04B, B01J47/02D2, C01B15/013D
Equivalents: ㊦ JP11180704

Abstract

Process for producing a high-purity aqueous hydrogen peroxide (H₂O₂) solution comprises passing a distilled and purified aqueous H₂O₂ solution through an ion-exchange column packed with cation and anion exchangers at a liquid hourly space velocity (LHSV) of 15-60 and a temperature of -5 to 15 deg C. The cation exchanger is a strongly acidic cation-exchange resin with a degree of crosslinking of at least 10%. The anion exchanger is a strongly basic anion-exchange resin in carbonate or bicarbonate form. The column has internal walls and fractionation elements made of a fluorinated resin. Preferably the solution is contacted with the cation exchanger before the anion exchanger or before and after the anion exchanger. The starting solution is produced by distilling a crude H₂O₂ solution, containing organic and inorganic impurities, in a bottom-fed distillation column whose internal walls and fractionation elements are made of a fluorinated resin, in which the overhead stream (OHS) is withdrawn without reflux and replaced by ultrapure water (UPW) in a UPW/(OHS-UPW) ratio of 0.1-20 and the purified H₂O₂ solution is withdrawn from the middle of the column. The crude solution contains 20-60% H₂O₂, 10-300 ppm total organic carbon and 5-500 ppm inorganic impurities. The distillation column is equipped with a downflow reboiler. The cation exchanger is a macroporous resin, preferably a divinylbenzene-crosslinked polystyrene resin with sulphonic acid groups. The anion exchanger is a macroporous resin, preferably a polystyrene resin with quaternary ammonium groups.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 772 740

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 98 16041

⑤1 Int Cl⁶ : C 01 B 15/013, B 01 J 47/00

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.12.98.

③0 Priorité : 19.12.97 JP 35071297.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.06.99 Bulletin 99/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UBE INDUSTRIES LTD Societe de
droit japonais — JP.

⑦2 Inventeur(s) : INABA YUKIO, UENO YOHISUKE,
WATANABE MASAHIKO et NISHIDA YUKIHIRO.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : GROSSET FOURNIER ET DEMA-
CHY SARL.

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PEROXYDE D'HYDROGENE DE HAUTE
PURETE.

⑤7 Il est décrit un procédé de préparation d'une solution
aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté, dans
lequel on amène une solution aqueuse de peroxyde d'hy-
drogène distillée et purifiée en contact avec une résine
échangeuse de cations fortement acide ayant un degré de
réticulation égal ou supérieur à 10 %, et une résine échan-
geuse d'anions fortement basique de type dicarbonate ou
de type carbonate garnissant une colonne d'échange d'ions
ayant une paroi interne et un élément de fractionnement fait
d'une résine fluorée dans les conditions d'un débit de liquide
de 15 à 60 h⁺ et une température de -5°C à 15°C.

FR 2 772 740 - A1



5

10

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE
PEROXYDE D'HYDROGENE DE HAUTE PURETE

15

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

1. Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé de
préparation d'une solution aqueuse de peroxyde
20 d'hydrogène de haute pureté, en particulier un procédé
pour préparer industriellement une solution aqueuse de
peroxyde d'hydrogène ayant une pureté extrêmement
élevée aux fins d'utilisation dans le domaine de
l'industrie électronique de précision, en particulier
25 pour fabriquer un substrat semi-conducteur hautement
intégré.

2. Arrière-plan de la technique

On prépare industriellement une solution aqueuse
de peroxyde d'hydrogène par un procédé de production de
30 peroxyde d'hydrogène utilisant une alkyl anthraquinone
comme liquide d'actionnement circulant dans un procédé;
en hydrogénant un de ces composés de quinone pour
obtenir un composé d'hydroquinone ; et en transformant
un composé d'hydroquinone en un composé de quinone par
35 réoxydation en utilisant l'air. Cependant, la solution

aqueuse de peroxyde d'hydrogène obtenue par un procédé ci-dessus peut être appelée une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brut et elle contient un certain nombre d'impuretés comme des impuretés carbonées organiques et des impuretés inorganiques. Ainsi, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute) obtenue par le procédé ci-dessus est encore purifiée par distillation et/ou échange d'ions.

Comme procédé de purification par distillation, on a proposé, par exemple, de purifier la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute) par un procédé consistant à éliminer les impuretés faisant appel à une colonne de distillation ayant une zone de lavage en phase vapeur dans laquelle la phase vapeur formée en distillant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute est mise à refluer dans la partie de queue de la colonne (voir publication de brevet japonais provisoire N° 201707/1993). Cependant, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène obtenue par ce procédé contient moins de 300 ppm et plus de 50 ppm d'impuretés représentées par le carbone organique total (COT) et d'environ 30 à 200 ppm d'impuretés inorganiques, ce qui fait que la solution ci-dessus ne convient pas pour l'utilisation dans le domaine de l'industrie électronique de précision, en particulier pour fabriquer un substrat semi-conducteur hautement intégré.

Comme procédé de purification par échange d'ions, on a proposé un procédé d'utilisation d'une résine échangeuse d'anions, par exemple, en amenant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute) ayant un pH de 1,5 à 5,0 et ayant une concentration en peroxyde

d'hydrogène de 10 à 60 % en poids, contenant une très faible quantité d'impuretés anioniques, en contact avec une résine échangeuse d'anions de type bicarbonate ou de type carbonate afin d'éliminer les impuretés anioniques (voir publication de brevet provisoire japonais N° 17105/1993). Cependant, selon ce procédé, il est difficile d'empêcher la contamination par l'acide mentionné ci-dessus ou par ses sels que l'on ajoute pour empêcher la décomposition de peroxyde d'hydrogène. De plus, il se pose un problème en ce que plusieurs centaines de ppb d'impuretés anioniques comme l'acide phosphorique, l'acide nitrique, etc, subsistent, tandis que les impuretés cationiques sont éliminées jusqu'à plusieurs ppb.

On a également proposé, comme procédé d'utilisation d'une résine échangeuse de cations, par exemple un procédé de purification d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute qui consiste à la mettre en contact avec une résine échangeuse d'anions de type bicarbonate puis à amener la solution résultante au contact d'une résine échangeuse de cations fortement acide ayant un degré de réticulation égal ou inférieur à 5 (voir publication de brevet japonais provisoire N° 187616/1993). Cependant, une résine présentant un faible degré de réticulation pose un problème en ce que la teneur en eau de cette résine est importante et en ce que la résine gonfle de façon marquée, si bien que sa capacité d'échange pour un volume gonflé diminue, le rapport de changement volumique est important si bien que la résine est bloquée par une dilatation rapide aboutissant à rendre insuffisant le lavage ou l'échange d'ions, et dans une résine échangeuse de cations fortement acide, on observe avec une grande probabilité un gonflement irréversible (coupure d'une chaîne dans la structure de

la résine de base → abaissement du degré de
réticulation → gonflement irréversible). En
particulier lorsqu'on purifie un matériau que l'on
emploie de manière inhérente comme agent oxydant, comme
5 une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, on ne
peut se satisfaire dans une mesure suffisante d'une
résine ayant un faible degré de réticulation. D'un
autre côté, selon la publication ci-dessus, il est
souligné ce problème que, dans le cas d'une résine
10 ayant un haut degré de réticulation, la concentration
d'ions acide sulfurique devient élevée.

A ce propos, le peroxyde d'hydrogène lui-même est
de façon inhérente stable, mais lorsqu'on ion de métal
lourd comme Fe, Cr, Cu, etc, est présent, il se produit
15 une décomposition et un moussage ou une réaction
exothermique au moment de l'échange d'ions, si bien
qu'il se pose un problème de sécurité. Ainsi, on ajoute
à une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène un
stabilisateur comme le pyrophosphate de sodium, l'acide
20 phosphorique ou un sel de métal alcalin de l'acide
éthylène diamine tétraacétique, en une quantité de
l'ordre de plusieurs dizaines de ppm, afin de masquer
les ions de métaux lourds. Cependant, pour préparer une
solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de pureté
25 extrêmement élevée à utiliser dans le domaine de
l'industrie électronique de précision (en particulier
pour fabriquer un substrat semi-conducteur hautement
intégré) le stabilisateur lui-même devient une
impureté, et dans un procédé d'échange d'ions, des
30 problèmes apparaissent du fait que la charge en résine
échangeuse d'anions devient importante et finit par
diminuer la capacité d'élimination des impuretés
anioniques, et le temps "brisé" (temps jusqu'à ce qu'on
ne puisse plus utiliser la résine) de cette résine
35 devient court.

Comme il est dit ci-dessus, il n'est pas facile de préparer industriellement une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ayant une pureté extrêmement élevée que l'on puisse utiliser dans le domaine de l'industrie électronique de précision (en particulier pour fabriquer un substrat semi-conducteur hautement intégré) de façon stable à partir d'une solution aqueuse brute de peroxyde d'hydrogène.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour but de fournir un procédé pour préparer une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté, grâce auquel on peut obtenir de façon stable dans l'industrie une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté, susceptible d'être employé dans le domaine de l'industrie électronique de précision (en particulier pour fabriquer un substrat semi-conducteur hautement intégré), contenant des quantités extrêmement faibles d'impuretés carbonées organiques et d'impuretés inorganiques (impuretés ioniques comme les impuretés cationiques et impuretés anioniques, etc), et ne contenant sensiblement pas de stabilisateur, en surmontant les divers problèmes qui accompagnent les caractéristiques des résines échangeuses d'ions mentionnées ci-dessus.

Le but de l'invention peut être atteint par un procédé de préparation d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté dans lequel on amène une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée en contact avec une résine échangeuse de cations fortement acide ayant un degré de réticulation égal ou supérieur à 10 %, et une résine échangeuse d'anions fortement basique de type bicarbonate ou de type carbonate, introduite dans une colonne d'échanges d'ions ayant une paroi interne et un

élément de fractionnement fait d'une résine fluorée dans les conditions d'un débit de liquide de 15 à 60 h⁻¹ et à une température comprise entre -5°C et 15°C.

5

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est un organigramme montrant un mode de réalisation d'une distillation à pression réduite d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute.

DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION PREFERES

10

L'invention est précisée en détail ci-dessous.

15

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée à utiliser dans l'invention peut être une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène préparée par exemple, en introduisant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute contenant du peroxyde d'hydrogène, des impuretés carbonées organiques et des impuretés inorganiques dans une colonne de distillation ayant une paroi interne faite d'une résine fluorée et un élément de fractionnement fait d'une résine fluorée et fourni à l'intérieur de la colonne de distillation, à partir de la queue de cette colonne de distillation ; tout en effectuant la distillation, en prélevant la totalité du distillat de la partie supérieure de la colonne de distillation sans

20

25 utiliser ce distillat pour le reflux dans une opération de distillation, et en introduisant de l'eau ultra pure dans un rapport d'alimentation représenté par la formule ci-dessous et compris entre 0 et 20 à la partie supérieure de la colonne de distillation ; et en

30

prélevant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ayant une pureté élevée de la partie médiane de la colonne de distillation comme il est dit dans le brevet américain N° 5 670 028.

35

Rapport d'alimentation :

Quantité d'eau ultra pure introduite au sommet de la colonne

Quantité de distillat au sommet de la colonne - quantité d'eau ultra pure
introduite au sommet de la colonne

5

Comme solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute, contenant du peroxyde d'hydrogène, des impuretés carbonées organiques et des impuretés inorganiques telles que mentionnées ci-dessus, on peut utiliser, par exemple, une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute préparée par un procédé d'utilisation d'une alkyl anthraquinone et de mise en marche d'une circulation de liquide dans le procédé, un procédé d'électrolyse de l'acide persulfurique ou du persulfate accompagné d'une hydrolyse ou un procédé d'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène, avec une concentration de peroxyde d'hydrogène de 50 à 70 % en poids. Cependant, pour obtenir une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de pureté élevée, on utilise de façon appropriée une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute diluée par de l'eau ultra pure à une concentration de peroxyde d'hydrogène, de préférence, de 20 à 60 %, ou mieux de 30 à 50 % en poids, et en particulier de 35 à 45 % en poids.

25

Les concentrations d'impuretés contenues dans la solution aqueuse brute de peroxyde d'hydrogène diluées ne sont pas constantes, dépendant du procédé de préparation du peroxyde d'hydrogène et des dispositifs de préparation, mais généralement les impuretés organiques sont contenues en une quantité de 10 à 300 ppm sous la forme du carbone organique totale (COT) et les impuretés organiques à raison de 5 à 500 ppm. A ce propos, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène

30

brute peut contenir la quantité nécessaire de stabilisateur comme il est mentionné ci-dessus.

Comme eau ultra pure on peut utiliser, par exemple, de l'eau ultra pure préparée par un appareil
5 de filtration d'eau ultra pure équipé d'une membrane d'osmose inverse, un dispositif de stérilisation aux UV, une colonne échangeuse d'ions et une membrane d'ultrafiltration comme unité. La qualité de l'eau ultra pure est par exemple une résistance spécifique
10 d'environ 18 M Ω .cm et une teneur en carbone organique totale (COT) égale ou inférieure à 30 ppb.

Lorsqu'on réalise la distillation de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute mentionnée ci-dessus à pression réduite, on emploie de préférence une
15 colonne de distillation ayant une paroi interne faite d'une résine fluorée et des éléments de distillation faits d'une résine fluorée qui y est installée.

La colonne de distillation peut être faite soit d'une paroi interne entièrement revêtue ou enduite
20 d'une résine fluorée, ou d'une paroi interne dont la portion située au-dessus d'une ouverture par laquelle est introduite la solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène brute est revêtue ou enduite d'une résine fluorée. On peut également utiliser une colonne de
25 distillation faite d'une résine fluorée. Dans le cas où la paroi interne de la colonne de distillation est faite d'un acier inoxydable, le fer, le nickel, le chrome, partent par dissolution. Dans le cas où ladite paroi est faite d'aluminium, l'aluminium part par
30 dissolution ; dans le cas où ladite paroi possède un revêtement de verre, le silicium, le bore, le sodium, etc, partent par dissolution, ce qui accroît de manière indésirable les impuretés contenues dans la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute dans ces
35 différents cas.

Comme élément de fractionnement qui est fait de résine fluorée à introduire dans la colonne de distillation mentionnée ci-dessus (colonne garnie) on peut mentionner un matériau de garnissage, un plateau
5 en plaque perforée, un plateau de barbotage et un plateau à couvercle de barbotage, tous faits d'une résine fluorée, ou dont la totalité des surfaces sont revêtues d'une résine fluorée. Parmi elles, on utilise de manière appropriée un matériau de garnissage fait
10 d'une résine fluorée ou dont la totalité de la surface est revêtue d'une résine fluorée. La forme du matériau de garnissage n'est pas particulièrement limitée, et on peut utiliser comme matériau de garnissage, par exemple, un garnissage présentant moins de retenue de
15 liquide comme un anneau Raschig, une selle Intalox, un anneau Pall, un garnissage Sulzer, un Mellapack Sulzer, un garnissage structuré Sulzer à l'échelle du laboratoire, un garnissage double, etc.

Afin de prélever un distillat contenant une
20 concentration extrêmement faible de peroxyde d'hydrogène au sommet de la colonne de distillation, on introduit deux ou plusieurs plaques théoriques ou élément de fractionnement faits d'une résine fluorée à un endroit situé au-dessus de l'ouverture de
25 prélèvement de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée, ménagée en une partie médiane de la colonne de distillation, et afin d'empêcher la contamination des impuretés provoquées par l'entraînement de la solution au fond de la colonne de
30 distillation comme il est dit ci-dessous, on introduit généralement des plaques en nombre théorique inférieur à celui des éléments de fractionnement, également dans la partie de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène
35 purifiée) voisine de l'ouverture de prélèvement.

Comme résine fluorée mentionnée ci-dessus, on peut utiliser commodément une résine obtenue en polymérisant un composé (un monomère) dans lequel au moins un atome d'hydrogène d'une oléfine est substitué par un atome de fluor.

Comme monomère, on peut mentionner le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le fluorure de vinylidène, l'éther perfluoroalkyl-vinyle, etc.

Comme résine fluorée, on peut mentionner le polytétrafluoroéthylène (PTFE), un copolymère tétrafluoroéthylène-éther vinyle de perfluoroalkyle (PFA), un copolymère tétrafluoroéthane-hexafluoropropylène (FEP), un copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène (ETFE), le fluorure de polyvinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), etc. Parmi elles, on préfère le polytétrafluoro éthylène (PTFE) et un copolymère tétrafluoroéthylène-éther perfluoroalkyl-vinyle (PFA).

Comme colonne de distillation mentionnée ci-dessus, on utilise de préférence un système multi-plaque ayant une paroi interne faite d'une résine fluorée. En outre, comme diamètre de la colonne de distillation, on préfère que le diamètre soit élargi dans la partie située en-dessous de l'ouverture de prélèvement de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée, et que ledit diamètre à la partie située au-dessus de l'ouverture soit rendu plus petit que le diamètre de la partie située en-dessous de cette ouverture. Ceci est dû au fait que la quantité de gaz qui s'élève dans la partie située en-dessous de l'ouverture de prélèvement de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée qui est ménagée dans la partie médiane de la colonne de distillation est

grande, et que la quantité de gaz située dans la partie qui se trouve au-dessus de l'ouverture est plus faible que celle qui se trouve en-dessous de l'ouverture. En outre, dans la colonne de distillation, il est fourni un rebouilleur. Afin d'empêcher l'entraînement à partir de la solution au fond de la colonne de distillation, on préfère fournir un rebouilleur du type à chute, de préférence un rebouilleur du type à chute avec écoulement vapeur/liquide parallèle.

La distillation (distillation à pression réduite) d'une solution aqueuse brute de peroxyde d'hydrogène est expliquée selon le dessin de schéma fonctionnel (figure 1) présentant un mode de réalisation de l'invention.

On fait passer une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute diluée avec de l'eau ultra pure comme il est dit ci-dessus introduite par une conduite 2, dans la partie queue de la colonne de distillation A revêtue d'une résine fluorée et garnie de matériaux de garnissage faits d'une résine fluorée à travers une conduite 1. On procède à la distillation de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute en utilisant des conditions de température en bas de colonne de préférence de 50 à 110°C, ou mieux de 60 à 70°C, et une pression au sommet de la colonne de préférence de 20 à 300 Torr, de préférence de 40 à 60 Torr ; et on prélève un distillat (distillat au sommet de la colonne) contenant une concentration extrêmement faible de peroxyde d'hydrogène (par exemple, la concentration de peroxyde d'hydrogène est de préférence de 0,01 à 2 % en poids, ou mieux de 0,01 à 1 % en poids) à partir de la partie supérieure de la colonne de distillation ci-dessus par une conduite 4 sans utiliser le distillat pour le reflux dans l'opération de distillation ; et en introduisant de l'eau ultra pure (eau ultra pure

introduite au sommet de la colonne) dans la partie supérieure de la colonne par une conduite 5 en une quantité telle que le rapport d'alimentation représenté par la formule ci-dessous est de préférence compris entre 0,1 et 20, ou mieux entre 0,5 et 3. Ces conduites 2, 4 et 5 ont de préférence des parois internes faites d'une résine fluorée comme dans la colonne de distillation.

10

Rapport d'alimentation =

$$\frac{\text{Quantité d'eau ultra pure introduit au sommet de la colonne}}{\text{Quantité de distillat au sommet de la colonne}} = \frac{\text{Quantité d'eau ultra pure introduite au sommet de la colonne}}{\text{Quantité de distillat au sommet de la colonne}}$$

15

On sépare la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée) contenant une concentration extrêmement faible d'impuretés et ayant ainsi une pureté élevée en la prélevant dans l'ouverture de sortie de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ménagée dans la partie médiane de la colonne de distillation et par une conduite 3 sous la forme d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté. Selon le procédé ci-dessus, on peut obtenir une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée ayant une concentration en peroxyde d'hydrogène de 25 à 50 % en poids, de préférence de 30 à 40 % en poids, et contenant une COT égale ou inférieure à 10 ppm, de préférence égale ou inférieure à 5 ppm, et chacun des ions métalliques (ions de métaux tels que Al, B, Ca, Fe, Mg, Na, Si, Zn, etc.) égale ou inférieure à 1 ppm, de préférence égale ou inférieure à 0,5 ppm, sans pratiquement contenir de stabilisateur. La conduite 3 a de préférence une paroi

35

interne faite d'une résine fluorée comme dans la colonne de distillation.

Il est préférable de prélever la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée dans la partie médiane de la colonne de distillation, et l'ouverture de prélevement est de préférence ménagée de manière à charger le matériau de garnissage mentionné ci-dessus avec un nombre de plateaux égal ou inférieur à la valeur théorique entre le fond de la colonne de distillation et l'ouverture de prélèvement.

La solution qui se trouve au fond de la colonne dans laquelle les impuretés de la colonne de distillation sont concentrées est prélevée par une conduite 6. Une partie de la solution prélevée au fond de la colonne est introduite par régulation dans la partie de fond ou de queue de la colonne de distillation par un rebouilleur de type à chute D et une conduite 11 au moyen d'une pompe E fournie sur la conduite 6. En outre, une partie de la solution de queue de colonne est envoyée dans une conduite 7, on la fait passer à travers la conduite 4 un réfrigérant B et un tambour de reflux C puis on la mélange et on la dilue avec le distillat de sommet de colonne ci-dessus introduit à partir d'une conduite 8 à utiliser comme solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute contenant environ 60 % en poids de peroxyde d'hydrogène. La concentration de peroxyde d'hydrogène dans la solution au fond de la colonne est de préférence maintenue dans un intervalle de 74 à 80 % en poids pour des raisons de sécurité.

On peut procéder à la distillation de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute soit par un système continu, soit par un système discontinu, mais on préfère dans l'industrie un système continu. Lorsque la distillation est réalisée par un système continu, la

quantité totale de solution à introduire dans la
colonne de distillation (quantité de solution aqueuse
de peroxyde d'hydrogène brute et quantité d'eau ultra
pure à introduire dans la partie supérieure de la
5 colonne) ainsi que la quantité totale de solution
prélevée à partir de la colonne de distillation
(quantité de distillat du sommet de la colonne prélevée
au sommet de la colonne de distillation, quantité de
solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée
10 prélevée dans la partie médiane de la colonne et
quantité de solution en queue de colonne prise dans
cette queue de colonne) sont équilibrées, ce qui fait
que la quantité de solution dans la colonne ne change
pas de manière substantielle.

15 On applique alors la solution aqueuse de peroxyde
d'hydrogène distillée et purifiée à un échange d'ions.

On réalise l'échange d'ions en amenant une
solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et
purifiée en contact avec une résine échangeuse d'ions
20 (résine échangeuse de cations fortement acide ayant un
degré de réticulation égal ou supérieur à 10 %, et
résine échangeuses de cations fortement basique de type
bicarbonate ou de type carbonate) garnissant une
colonne d'échange d'ions ayant une paroi interne et un
25 élément de fractionnement fait d'une résine fluorée
dans les conditions d'un débit de 15 à 60 h⁻¹ et à une
température de -5°C à 15°C.

On peut utiliser la colonne d'échange d'ions ayant
une paroi interne et un élément de fractionnement fait
30 de résine fluorée, comme dans la colonne de
distillation mentionnée ci-dessus, avec soit une paroi
interne entièrement revêtue ou enduite d'une résine
fluorée, soit avec la colonne d'échanges d'ions elle-
même faite d'une résine fluorée et un élément de
35 fractionnement fait d'une résine fluorée et revêtu

d'une résine fluorée. En outre, la colonne d'échange d'ions peut être de n'importe quel type pour autant qu'elle procède à l'échange d'ions.

5 Comme résine échangeuse de cations fortement acide, on utilise une résine échangeuse de cations fortement acide ayant un haut degré de réticulation égal ou supérieur à 10 %. Parmi elles, on préfère une
10 résine échangeuse de cations fortement acide de type poreux ayant un haut degré de réticulation. Comme résine de ce genre on peut mentionner par exemple, une résine échangeuse de cations fortement acide de la série polyester type poreux ayant un haut degré de réticulation, ayant un groupe acide sulfonique comme
15 groupe échange d'ions, tel que l'Amberlite 200C (marquée déposée, DVB, 20 % ; commercialisée par Rohm & Haas AG), l'Amberlite 252 (marque déposée, DVB 12 % ; commercialisée par Rohm & Haas AG), la Diaion PK-228 (marque déposée, DVB 14 %, commercialisée par
20 Mitsubishi Chemical Corporation), etc. Le degré de réticulation signifie un pourcentage pondéral de divinylbenzène (DVB) dans une résine échangeuse d'ions et est représenté généralement par le pourcentage de DVB.

25 Comme résine échangeuse d'anions fortement basique de type bicarbonate ou de type carbonate, on préfère une résine échangeuse d'anions fortement basique de type poreux qui appartient au type bicarbonate ou au type carbonate. Comme résine de ce genre on peut
30 mentionner, par exemple, une résine échangeuse d'anions fortement basique de série polystyrène et de type poreux qui est de type bicarbonate ou de type carbonate, ayant un groupe ammonium quaternaire comme groupe d'échange d'ions, comme l'Amberlite IRA900 (marque déposée, commercialisé par Rohm & Haas AG), la
35 Diaion PA-304 (marque déposée, commercialisée par

Mitsubishi Chemical Corporation), le Dowex MSA-1 (marque déposée, commercialisé par Dow Chemical), etc. Dans la résine échangeuse d'anions fortement basique de type bicarbonate ou de type carbonate, on utilise de façon appropriée une résine échangeuse d'anions fortement basique de type bicarbonate.

Le contact de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée avec la résine échangeuse d'ions mentionnée ci-dessus peut se faire, par exemple en faisant passer la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée mentionnée ci-dessus à travers des colonnes échangeuses d'ions (ayant une paroi interne et un élément de fractionnement fait d'une résine fluorée) dans lesquels la résine échangeuse de cations ci-dessus et la résine échangeuse d'anions ci-dessus sont fournies séparément, respectivement. Cette opération peut se faire soit par un système continu, soit par un système discontinu, mais on préfère dans l'industrie un système continu. On préfère une conduite et une cuve pour faire passer la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée de la colonne de distillation ci-dessus à travers la colonne d'échange d'ions, une conduite entre les colonnes d'échange d'ions, une conduite pour prélever la solution aqueuse d'hydrogène de haute pureté à partir de la colonne d'échange d'ions, etc, dans un mode de réalisation dans lequel elles ont des parois internes faites d'une résine fluorée.

Il se ne pose pas de problème quant au nombre de colonnes d'échange d'ions, mais pour éliminer efficacement les impuretés ioniques afin d'obtenir une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté, on préfère fournir une colonne échangeuse d'ions (une colonne échangeuse de cations 1) remplie de la résine échangeuse de cations fortement acide ci-

dessus pour fournir une colonne d'échange d'ions (une
colonne d'anions) remplie de la résine échangeuse
d'anions fortement basique ci-dessus. De plus, on
préfère encore fournir une colonne échangeuse d'ions
5 (une colonne de cations 2) remplie de la résine
échangeuse de cations fortement acide, là encore après
la colonne d'anions.

Autrement dit, dans l'invention, on préfère amener
tout d'abord la solution aqueuse de peroxyde
10 d'hydrogène distillée purifiée en contact avec la
résine échangeuse de cations fortement acide ci-dessus
puis avec la résine échangeuse d'anions fortement acide
ci-dessus. En outre, on préfère encore que la solution
aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée purifiée soit
15 tout d'abord amenée en contact avec la résine
échangeuse de cations fortement acide ci-dessus, puis
avec la résine échangeuse d'anions fortement basique
ci-dessus, et enfin avec la résine échangeuse de
cations fortement acide ci-dessus.

20 Dans l'invention, le contact de la solution
aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée
avec la résine échangeuse de cations fortement acide
ci-dessus et avec la résine échangeuse d'anions
fortement basique ci-dessus se fait dans des conditions
25 de débit de 15 à 60 h⁻¹ et de température de -5°C et à
15°C, et de préférence de débit de 15 à 60 h⁻¹ et de
température de -5 à 10°C, et l'on fait passer la
solution à travers les colonnes d'échange d'ions
remplies des résines échangeuses d'ions ci-dessus. Si
30 la température est supérieure à 15°C, il est difficile
de supprimer la dissolution des impuretés de la résine
échangeuse d'ions ou moussage de n'importe quelle
valeur du débit. Si le débit est inférieur à 15 h⁻¹,
même lorsque la température est inférieure à 15°C, la
35 dissolution des impuretés à partir de la résine

échangeuse d'ions devient remarquable, si bien qu'il est difficile d'obtenir une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté. Si la température est inférieure à -5°C , il devient difficile de faire
5 passer la solution lorsque la concentration du peroxyde d'hydrogène est faible. En particulier, dans la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée dont on retire le stabilisateur par distillation, il se posent des problèmes de moussage ou de réaction
10 exothermique lorsqu'on réalise l'échange d'ions dans les conditions de traitement habituelles.

Le débit de liquide est représenté par la formule suivante :

15

$$\text{Débit de liquide} = \frac{\text{Quantité de liquide qui passe (m}^3\text{/h)}}{\text{Quantité de résine introduite (m}^3\text{)}}$$

Comme il est dit ci-dessus, à partir d'une
20 solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute contenant de grandes quantités carbonées organiques, d'impuretés inorganiques, etc, on peut obtenir dans l'industrie une solution de peroxyde d'hydrogène de pureté extrêmement élevée contenant des quantités
25 extrêmement faibles d'impuretés et ne contenant pratiquement pas de stabilisateur que l'on peut utiliser dans le domaine de l'industrie électronique de précision (en particulier pour fabriquer un substrat de semi-conducteur hautement intégré).

30 EXEMPLES

L'invention est précisée en détail ci-dessous en se référant aux exemples.

On procède à la distillation en utilisant le dispositif présenté dans la figure 1, et on analyse le

peroxyde d'hydrogène et les autres composants par les procédés suivants, respectivement.

5 (1) Quantité de peroxyde d'hydrogène : titrage utilisant une solution normale de permanganate de potassium (JISK-8230).

(2) Carbone organique total (COT) : procédé dans lequel on décompose le peroxyde d'hydrogène par le platine puis on mesure le COT par un COT mètre.

10 (3) Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{3-} , procédé dans lequel on décompose le peroxyde d'hydrogène par le platine puis on mesure les ions respectifs par un analyseur chromatographique ionique de type à supprimeur.

15 (4) NH_4^+ : procédé dans lequel on décompose le peroxyde d'hydrogène par du platine puis on mesure l'ion ammonium par un analyseur chromatographique d'ions.

(5) Al, B, Ca, Fe, Mg, Na, Si, Zn : analyse du spectre d'émission de PCI (plasma combiné à induction haute fréquence).

Exemple 1

20 On dilue une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute contenant 60 % en poids de peroxyde d'hydrogène (représentée au tableau 2) avec de l'eau ultra pure (représentée au tableau 1) qui est introduite à partir d'une conduite 2 pour préparer une

25 solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute contenant 40 % en poids de peroxyde d'hydrogène. on introduit la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute dans une colonne de distillation qui est faite d'une résine fluorée, qui a un diamètre interne de 30

30 mm et une hauteur de 1,0 mm et qui est garnie d'un matériau de garnissage fait d'une résine fluorée et ayant un diamètre externe de 0,6 mm, un diamètre interne de 4,0 mm et une hauteur de 6,0 mm à raison de 387,7 g/heure à travers une conduite 1. Comme résine

35 fluorée, on utilise le polytétrafluoroéthylène (PTFE)

tant pour la colonne de distillation que pour le matériau de garnissage. Quant aux conduites 2, 3, 4 et 5, on utilise celles qui sont faites de PTFE.

5

Tableau 1

Facteur	Valeur analysée
Résistance spécifique	18 Ω .cm
Carbone organique total (COT)	30 ppb ou moins
Particules fines	0,1 μ m ou plus, 10 particules ou moins/ml
Bactérie vivante	1 bactérie ou moins/100 ml

10 A une température de la solution de 69°C dans la colonne et sous une pression au sommet de la colonne de 60 Torr, on distille la totalité du distillat au sommet de la colonne à raison de 112 ml/heure à partir de la conduite 4 sans reflux. Au lieu d'effectuer un reflux, on procède à la distillation en utilisant de l'eau ultra pure (présentée au tableau 2) à partir de la conduite 5 dans la partie supérieure de la colonne à raison de 58 ml/heure, et on prélève une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dans la partie médiane de la colonne de distillation par la conduite 3 à raison de 375 ml/heure. On analyse la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène résultante et les résultats sont présentés au tableau 2.

20 On fait passer la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée ci-dessus à travers une colonne échangeuse d'ions à 9°C. Autrement dit, on fait passer la solution à travers une colonne échangeuse d'ions (colonne de cations 1) ayant un diamètre interne de 26 mm remplie de 100 ml d'Amberlite 200C (marque déposée, commercialisée par Rohm & Haas Ag, type sodium) avec un débit de liquide de 15 h⁻¹, et

on fait passer l'éluant à travers une colonne échangeuse d'ions (colonne d'anions) ayant un diamètre interne de 26 mm remplie de 50 mm d'Amberlite IRA-90 (marque déposée, commercialisée par Rohm & Haas AG, type bicarbonate) avec un débit de 30 h^{-1} . De plus, on fait passer l'éluant à travers une colonne d'échange d'ions (colonne de cations 2) ayant un diamètre interne de 26 mm emplie de 50 ml d'Amberlite 200C (marque déposée, commercialisé par Rohm & Haas AG, type sodium) avec un débit de 30 h^{-1} . A ce propos, la colonne de cations, la colonne d'anions, et tout appareil ou conduite nécessaire pour l'opération ci-dessus de l'invention sont tous faits de PTFE. Les valeurs analysées de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté résultantes sont présentées au tableau 2.

Tableau 2

Facteur		Unité	Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute	Solution de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée	Solution de peroxyde d'hydrogène de haute pureté
Peroxyde d'hydrogène		% pond- éral	60	31,0	31,0
Impur Org.	Carbone org. Total (COT)	ppm	40	5,0	1,9
Impu- retés Inor- gan- iques	Cl	ppb	<1 000	< 5	< 5
	NO ₃	ppb	<1 000	< 5	< 5
	NO ₂	ppb	33 000	75	45
	PO ₄	ppb	36 000	< 5	< 5
	SO ₄	ppb	1 000	20	20
	NH ₄	ppb	6 000	< 5	< 5
	Al	ppb	120	< 0,1	0,03
	K	ppb	<1	< 0,1	< 0,1
	Li	ppb	210	< 0,1	0,09
	Fe	ppb	2	< 0,1	0,01
	Mg	ppb	2	< 0,1	< 0,01
	Na	ppb	20 000	< 0,1	0,01
	Si	ppb	95	< 0,1	< 0,1
	Zn	ppb	3	< 0,1	0,01

5 Selon l'invention, on peut préparer industriellement de façon stable une solution aqueuse contenant une concentration extrêmement élevée de peroxyde d'hydrogène, qui contient des concentrations extrêmement faibles d'impuretés carbonées organiques et d'impuretés inorganiques (d'impuretés ioniques comme les impuretés cationiques, les impuretés anioniques,

10

etc), ne contenant pratiquement pas de stabilisateur, que l'on peut utiliser dans le domaine de l'industrie électronique de précision (en particulier pour fabriquer un substrat de semi-conducteur hautement
5 intégré), sans faire apparaître divers problèmes qui interviennent dans les propriétés possédées par les résines échangeuses de cations.

Autrement dit, dans l'invention, il est possible de supprimer les problèmes que pose une résine ayant un
10 faible degré de réticulation en ce que (1) la teneur en eau est importante et la résine gonfle ce qui fait que la capacité d'échange d'ions pour un volume gonflé est abaissée, (2) le rapport de changement de volume est important si bien que la résine est bloquée de par
15 l'augmentation abrupte du volume, ce qui fait que le lavage ou l'opération d'échange d'ions devient insuffisant(e) et (3) on voit apparaître avec une grande probabilité un gonflement irréversible dû à l'oxydation dans une résine échangeuse de cations
20 fortement acide. En outre, on peut inhiber la dissolution d'un ion acide sulfurique à partir d'un groupe acide sulfonique, et la dissolution d'un ion Na, ce qui fait qu'on peut produire une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de pureté extrêmement élevée. En
25 outre, la résine échangeuse d'ions n'est pas brisée en peu de temps, et l'échange d'ions peut se faire avec un débit élevé, si bien que l'on peut dire que l'invention est un processus tout à fait excellent pour
30 l'industrie.

REVENDICATIONS

5

1. Procédé de préparation d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté, dans lequel on amène une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée en contact avec une résine échangeuse de cations fortement acide ayant un degré de réticulation égal ou supérieur à 10 %, une résine échangeuse d'anions fortement basique de type bicarbonate ou de type carbonate, garnissant une résine échangeuse d'ions ayant une paroi interne et un élément de fractionnement fait d'une résine fluorée dans les conditions d'un débit de liquide de 15 à 60 h⁻¹ et d'une température de -5°C à 15°C.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on amène tout d'abord la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée en contact avec la résine échangeuse de cations fortement acide puis avec la résine échangeuse d'anions fortement basique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée et purifiée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène purifiée préparée en introduisant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute contenant du peroxyde d'hydrogène, des impuretés carbonées organiques et des impuretés inorganiques dans une colonne de distillation ayant un paroi interne faite d'une résine fluorée et un élément de fractionnement fait d'une résine fluorée et fournie à l'intérieur de la colonne de distillation, à partir de la partie fond ou queue de la colonne de distillation ; tout en effectuant la distillation, en prélevant la

totalité du distillat de la partie supérieure de la colonne de distillation sans utiliser le distillat pour le reflux dans l'opération de distillation, et en introduisant de l'eau ultra pure dans un rapport d'alimentation représenté par la formule ci-dessous compris entre 0,1 et 20 dans la partie supérieure de la colonne de distillation ; et en prélevant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ayant une haute pureté de la partie médiane de la distillation.

10

Rapport d'alimentation =

$$\frac{\text{Quantité d'eau ultra pure introduit au sommet de la colonne}}{\text{Quantité de distillat au sommet de la colonne} - \text{Quantité d'eau ultra pure introduite au sommet de la colonne}}$$

15

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel ladite solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène brute contient de 20 à 60 % en poids de peroxyde d'hydrogène, de 10 à 300 ppm d'impuretés carbonées organiques comme carbone organique total, et de 5 à 500 ppm d'impuretés inorganiques.

20

5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel un rebouilleur de type à chute est fourni dans la colonne de distillation.

25

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on amène tout d'abord la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée purifiée en contact avec la résine échangeuse de cations fortement acide, puis avec la résine échangeuse d'anions fortement basique, et enfin avec la résine échangeuse de cations fortement acide.

30

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la résine échangeuse de cations fortement acide est une

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la résine échangeuse de cations fortement acide est une résine échangeuse de cations fortement acide de série polystyrène de type poreux ayant un groupe acide sulfonique comme groupe d'échange d'ions.

9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la
résine échangeuse de cations fortement acide est au
moins une résine choisie dans le groupe constitué par
10 l'Amberlite 200C (marque déposée, divinylbenzène à 20 %
en poids ; commercialisée par Rohm & Haas AG) ;
l'Amberlite 252 (marque déposée, divinylbenzène à 12 %
en poids ; commercialisé par Rohm & Haas AG) et la
15 Diaion PK-228 (marque déposée, divinylbenzène à 14 % en
poids ; commercialisée par Mitsubishi Chemical
Corporation).

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la résine échangeuse d'anions fortement basique est une résine échangeuse d'anions fortement basique de série polystyrène de type poreux ayant un groupe ammonium quaternaire comme groupe d'échange d'ions.

12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la résine échangeuse d'anions fortement basique est au moins une résine choisie dans le groupe constitué par l'Amberlite IRA900 (marque déposée, commercialisée par Rohm & Haas AG), la Diaion PA-304 (marque déposée, commercialisée par Mitsubishi Chemical Corporation) et la Dowex MSA-1 (marque déposée, commercialisée par Dow Chemical).

5

Fig. 1

